

Wärmeformbeständige Polymethacrylimid-Schaumstoffe mit feinen Poren

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen zur Herstellung von wärmeformbeständigen Polymethacrylimid-Schaumstoffen mit besonders feinen Poren, Verfahren zu deren Herstellung, Verarbeitung und Anwendung dieser Schaumstoffe.

Polymethacrylimid-Schaumstoffe (PMI-Schaumstoffe) sind bereits seit langer Zeit bekannt. Unter dem Handelsnamen ROHACELL® finden diese Schaumstoffe insbesondere im Bereich der Schichtwerkstoffe viele Anwendungen (Lamine, Composites, Schaumstoffverbundkörper, Sandwichkonstruktionen, Sandwiches). Schichtwerkstoffe sind Formkörper, die aus einer außen liegenden Deckschicht und einem innen liegenden Kernwerkstoff aufgebaut sind. Als Deckschichten verwendet man Materialien, die uni- oder multiaxial äußerst hohe Zugkräfte aufnehmen können. Beispiele sind Glas- und Kohlefasergewebe oder auch Aluminiumplatten, die mit Klebharzen auf dem Kernwerkstoff fixiert werden. Als Kernwerkstoffe werden bevorzugt Materialien mit geringen Raumgewichten, typischerweise im Bereich von 30 kg/m³ und 200 kg/m³ eingesetzt.

Man unterscheidet drei Klassen von Kernwerkstoffen. Als erste Klasse ist Balsaholz zu nennen. Balsaholz kann aufgrund seiner Faserstruktur insbesondere in Faserrichtung hohe Zug- und Druckkräfte aufnehmen, während es senkrecht dazu nur schwache mechanische Eigenschaften aufweist. Balsaholz ist also ein stark anisotroper Werkstoff. Die durchschnittliche Dichte liegt mit ~150 kg/m³ relativ hoch, ist jedoch für viele Anwendungen noch ausreichend niedrig. Vertrieben werden derartige Kernwerkstoffe beispielsweise unter dem Markennamen Baltec® von dem Hersteller DIAB.

Eine weitere Klasse der Kernwerkstoffe bilden die Wabenstrukturen, wie beispielsweise die Nomex®-Waben oder Waben aus Aluminium. Wabenstrukturen zeichnen sich durch besonders geringe Dichten bei hoher Belastbarkeit in Längsrichtung der Waben aus. In dieser Hinsicht sind Waben anderen Kernwerkstoffen überlegen. Treten jedoch bei der Verarbeitung oder beim fertigen Bauteil Kräfte senkrecht zur Wabenrichtung auf, so sind Waben

weniger geeignet, da sie konstruktionsbedingt senkrecht zur Längsrichtung mechanisch schwach sind. Ein weiterer Nachteil ist, dass das zur Herstellung der Sandwichkonstruktion verwendete Harz in die Wabe hineinlaufen kann, so dass das Gesamtgewicht der Konstruktion erhöht wird. Hierdurch wird die Auswahl an Methoden, die zur Herstellung von Sandwichkonstruktionen auf der Basis von Waben zur Verfügung steht, stark eingeschränkt. Insbesondere ist der Einsatz von niederviskosen Harzsystemen, wie sie beispielsweise bei Harzinjektionsverfahren verwendet werden, mit Waben ausgeschlossen. Ein weiteres Problem ist die Bearbeitbarkeit der Waben, die insbesondere bei weniger einfach geformten Körpern sehr aufwändig und daher teuer ist.

Als dritte Klasse sind geschlossenporige Polymerhartschäume zu nennen. Isotrope Schäume sind in der Lage, Schubkräfte in allen Raumrichtungen aufzunehmen. Vorteilhaft ist die leichte Bearbeitbarkeit, die mit den bei Holz üblichen Werkzeugen und Maschinen erfolgen kann. Darüber hinaus können bestimmte Hartschäume, wie zum Beispiel ROHACELL[®], thermisch umgeformt werden. Ein erheblicher Vorteil von geschlossenporigen Hartschäumen ist, dass kein Harz eindringen kann, was das Gesamtgewicht erhöhen würde.

Die Herstellung von Sandwichkonstruktionen war in der Vergangenheit unabhängig von den eingesetzten Deckschichten und Kernwerkstoffen aufwändig, weshalb sich solche Konstruktionen lange Zeit aus Preisgründen nicht richtig durchsetzen konnten. Klassische Verfahren zur Herstellung von Sandwichkonstruktionen sind Laminierverfahren, wo die Deckschicht trocken auf das Kernmaterial aufgelegt und anschließend mit Harz getränkt wird. Eine andere Methode beruht auf der Verwendung von Glas- oder Kohlefasermatten, die mit einem anpolymerisierten Harz getränkt sind („Prepregs“). Die Viskosität dieser Harze ist in der Regel so hoch, dass kein Abtropfen stattfindet.

In jüngerer Zeit wurden neue, so genannte Harzinfusionsverfahren zur Herstellung von Sandwiches entwickelt. Der Sandwichkern wird von trockenem Fasermaterial belegt und in einem geschlossenen Werkzeug oder in einem luftdichten Beutel mit niederviskosem Harz getränkt. Der Vorteil dieser Methoden liegt zum einen in einer breiteren Palette von Harzsystem und Fasermaterialien und zum anderen in einer besseren Automatisierbarkeit.

Sandwichkonstruktionen können daher mit Hilfe dieser Verfahren meist billiger produziert werden. Zu den Harzinfusionsverfahren zählen zum Beispiel das RTM (Resin Transfer Molding), RIM (Resin Infusion Molding), SCRIMP (Seeman's Resin Infusion Molding Prozess™) und VARI (Vacuum Assisted Resin Infusion). Weitere Einzelheiten werden in "Resin Transfer Molding, SAMPE® Monograph No.3" (ISBN 0-938994-83-2) beschrieben. Bei den Infusionsverfahren ist problematisch, dass die niederviskosen Harze die offenen Kavitäten der Kernwerkstoffe vollständig ausfüllen, weshalb z.B. Waben als Kernmaterialien ungeeignet sind.

Wird ein geschlossenporiger Schaum spanabhebend bearbeitet, so entstehen an der Oberfläche zwangsläufig offene Zellen. Diese stellen Kavitäten dar, die von niederviskosen Harzen gefüllt werden und so zu schwereren Bauteilen führen. Bei einem vollständig geschlossenporigen Schaum hängt die Harzaufnahme an der Oberfläche des Kernmaterials damit wesentlich von der Größe der Zellen ab. Aufgeschnittene große Zellen ergeben tiefe Kavitäten, in die viel Harz eindringen kann.

Eine direkte Messung der Harzaufnahme an der Oberfläche eines Schaumkerns ist kaum möglich. Um Proben dennoch miteinander vergleichen zu können, wurde daher die folgende Methodik entwickelt: Zunächst werden Dichte und Masse des tafelförmigen Probenkörpers möglichst genau bestimmt. Dann wird der Probenkörper in eine mit zwei Zugängen ausgestattete Kammer bekannten Volumens gelegt, die vakuumdicht verschlossen wird. Durch Abstandhalter in der Kammer wird gewährleistet, dass der Probenkörper an keiner Stelle flächig an der Wand anliegt. Die Gesamtmasse wird bestimmt. Die Kammer wird durch einen Zugang auf 0,2 bar evakuiert. Unter Beibehaltung des Vakuums wird über den zweiten Zugang Öl eingesaugt, welches oberflächlich in den Probenkörper eindringt. Die Kammer wird geschlossen und gewogen. Aus der Gewichtszunahme erhält man die Masse des eingedrungenen Öls. Aus der Dichte und der Masse des Öls, dem Kammervolumen sowie der Dichte und der Masse des Probenkörpers kann das Volumen und damit die Masse des in die Oberfläche des Probenkörpers eingedrungenen Öls berechnet werden. In der

folgenden Tabelle sind die Ölaufnahmen ausgewählter, kommerziell verfügbarer Schäume aufgelistet.

Tabelle 1: Ölaufnahme einiger Polymerschäume mit Dichten im Bereich 60-80 kg/m³.

Typ/Hersteller	Basis	Dichte kg/m ³	Ölaufnahme kg/m ²
R82.60 / Airex	PEI	60	0,68
R82.80 / Airex	PEI	80	0,30
C70.75 /Airex	PVC	80	0,44
ROHACELL® 71A	PMI	72	0,18
ROHACELL® 71 RIST	PMI	72	0,23
ROHACELL® 71 WF	PMI	72	0,48

Die Werte in der Tabelle zeigen, dass über eine Verringerung der Harzaufnahme des Kernwerkstoffes erhebliche Gewichtseinsparungen möglich sind. Eine quadratische Platte aus ROHACELL® 71 RIST der Abmessungen 1000x1000x10mm³ wiegt 0,72 kg, nimmt aber bei der Verarbeitung 0,46 kg Harz auf. Eine entsprechende Platte aus ROHACELL® 71 WF nimmt sogar 0,96 kg Harz auf, also mehr als ihr Eigengewicht.

Zur Gewichtseinsparung bei Sandwichkonstruktionen ist es daher notwendig, Schäume mit besonders geringer Harzaufnahme auszuwählen. Die Werte der Ölaufnahme der in Tabelle 1 aufgelisteten Schäume erreichen im Fall von ROHACELL® 71A mit 0,18 kg/m² schon niedrige Werte. Dennoch wären Schäume mit einer noch geringeren Harzaufnahme wünschenswert. Darüber hinaus ist ROHACELL® 71A unter dem Druck und der Temperatur, wie sie zur Härtung mancher Harzsysteme notwendig sind, nicht ausreichend beständig. Abhilfe schafft hier ROHACELL® 71RIST, das aber eine etwas höhere Harzaufnahme aufweist.

In DE2726260 wird die Herstellung von Polymethacrylimid-Schäumen (PMI-Schäumen) beschrieben, die ausgezeichnete mechanische Eigenschaften auch bei hohen Temperaturen aufweisen. Die Herstellung der Schäume erfolgt im

Gussverfahren, d.h. Monomere und erforderliche Zusatzstoffe werden gemischt und in einer Kammer polymerisiert. Das Polymerisat wird in einem zweiten Schritt durch Erwärmen geschäumt. Ein Nachteil der in DE2726260 beschriebenen Schäume ist ihre grobe Porenstruktur. Durch Variation der Treibmittel kann die Porengröße bereits erheblich gesenkt werden, ist aber zur Herstellung von Kernwerkstoffen für Harzinjektionsverfahren immer noch zu grob (Vergleichsbeispiel 1) und zeigt eine uneinheitliche Porengrößenverteilung (Abbildung 1).

Die Herstellung von PMI-Schäumen mit noch kleineren Poren gelang durch die Verwendung von unlöslichen Nukleierungsmitteln (DE 10212235.0). Die Verwendung von unlöslichen Nukleierungsmitteln im Gussverfahren bringt jedoch erheblichen Mehraufwand bei der Produktion mit sich. Das zu polymerisierende Monomergemisch hat eine Dichte von nur ca 0,8 g/cm³. Als Nukleierungsmittel in Betracht kommende Substanzen wie beispielsweise Siliziumdioxid, Zinksulfid, Natrium- oder Kaliumchlorid haben höhere Dichten als das Monomergemisch und setzen sich daher sofort ab. Ein Schaum mit gleichmäßiger Porenstruktur kann nur erhalten werden, wenn die Absetzung des Nukleierungsmittels unterdrückt wird. Dazu müssen dem Monomergemisch Antiabsetzmittel wie beispielsweise Aerosil und Ruße oder Verdickungsmittel wie lösliche, hochmolekulare Polymere zugesetzt werden und diese aufwändig gemeinsam mit dem Nukleierungsmittel in die Gemische eingearbeitet werden.

Feinporige Schäume auf der Basis von PMI wurden darüber hinaus in EP 532023 beschrieben (Vergleichsbeispiel 7). Das dort beschriebene Verfahren weist aber verschiedene, gravierende Nachteile auf. Zur Polymerisation wurden relativ hohe Konzentrationen an Initiator verwendet, so dass das resultierende Polymer trotz der Herstellung im Gussverfahren nur ein gewichtsmittleres Molekulargewicht im Bereich von 50-500 kDa aufweist. Weiterhin wurde der Rezeptur kein Vernetzer zugesetzt. Die resultierenden Schäume haben aus diesen Gründen nur eine niedrige Wärmeformbeständigkeit und ein schlechtes Kriechverhalten.

Feinporige Schaumstoffe sind bekannt und werden unter dem Namen ROHACELL[®] von der Röhm GmbH & Co KG vertrieben. Es ist möglich, eine

Feinporigkeit durch eine Variation von Treibmitteln oder durch den Zusatz von unlöslichen Nukleierungsmitteln zu erreichen. Problematisch ist jedoch, dass die über eine Variation der Treibmittel erreichte Feinporigkeit nicht immer ausreichend ist. Feinporigere Materialien können durch die Verwendung von unlöslichen Nukleierungsmitteln hergestellt werden, letztere erfordern jedoch die Verwendung von Antiabsetzmitteln, was einen erhöhten Aufwand in der Produktion mit sich bringt.

Aufgabe der Erfindung war es daher, Formulierungen zur Herstellung von besonders feinporigen PMI-Schaumstoffen zu finden, ohne dass dabei auf den Einsatz von unlöslichen Nukleierungsmitteln zurückgegriffen wird. Die Schaumstoffe sollen darüber hinaus gleich gute thermomechanische Eigenschaften wie die bekannten PMI-Schäume aufweisen.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von schäumbaren vernetzten Polymerisaten gelöst, indem ein Gemisch aus

- (A) 30-70 GewT Methacrylsäure,
30-60 GewT Methacrylnitril,
0-30 GewT weiteren vinylisch ungesättigten Monomeren,
- (B) 0,01-15 GewT tert-Butylmethacrylat und/oder tert-Butylacrylat,
- (C) 0,01-10 GewT Treibmittel,
- (D) 0,01-10 GewT Vernetzern, d.h.
 - (D1) radikalisch polymerisierbaren, mehrfach ungesättigten Verbindungen und/oder
 - (D2) ionischen Vernetzern in Form eines Salzes, enthaltend ein mindestens zweiwertiges Metallkation, das in der Monomermischung löslich ist,
- (E) 0,01 bis 2 GewT Polymerisationsinitiatoren,
- (F) 0 bis 20 GewT an üblichen Zusatzstoffen wie z.B. Antistatika, Antioxidantien, Entformungsmittel, Schmiermittel, Farbstoffe, Flammschutzmittel, Fließverbesserungsmittel, Füllstoffe, Lichtstabilisatoren und organische Phosphorverbindungen, wie Phosphite

oder Phosphonate, Pigmente, Trennmittel, Verwitterungsschutzmittel und Weichmacher

in Substanz zu einer Platte polymerisiert wird, welche ggf. getempert und anschließend bei Temperaturen von 150 bis 250 °C geschäumt wird.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein schäumbares vernetztes Polymerisat aus

- (A) 30-70 GewT Methacrylsäure,
30-60 GewT Methacrylnitril,
0-30 GewT weiteren vinylisch ungesättigten Monomeren,
- (B) 0,01-15 GewT tert-Butylmethacrylat und/oder tert-Butylacrylat,
- (C) 0,01-10 GewT Treibmittel,
- (D) 0,01-10 GewT Vernetzern, d.h.
 - (D1) radikalisch polymerisierbaren, mehrfach ungesättigten Verbindungen und/oder
 - (D2) ionischen Vernetzers in Form eines Salzes, enthaltend ein mindestens zweiwertiges Metallkation, das in der Monomermischung löslich ist,
- (E) 0,01 bis 2 GewT Polymerisationsinitiatoren,
- (F) 0 bis 20 GewT an üblichen Zusatzstoffen wie z.B. Antistatika, Antioxidantien, Entformungsmittel, Schmiermittel, Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Fließverbesserungsmittel, Füllstoffe, Lichtstabilisatoren und organische Phosphorverbindungen, wie Phosphite oder Phosphonate, Pigmente, Trennmittel, Verwitterungsschutzmittel und Weichmacher .

Bevorzugt wird ein schäumbares vernetztes Polymerisat aus

- (A) 30-70 GewT Methacrylsäure,
30-60 GewT Methacrylnitril,
0-30 GewT weiteren vinylisch ungesättigten Monomeren,
- (B) 0,01-4,99 GewT tert-Butylmethacrylat und/oder tert-Butylacrylat,
- (C) 0,01-10 GewT Treibmittel,

(D) 0,01-10 GewT Vernetzern, d.h.

(D1) radikalisch polymerisierbaren, mehrfach ungesättigten Verbindungen und/oder

(D2) ionischen Vernetzers in Form eines Salzes, enthaltend ein mindestens zweiwertiges Metallkation, das in der Monomermischung löslich ist,

(E) 0,01 bis 2 GewT Polymerisationsinitiatoren,

(F) 0 bis 20 GewT an üblichen Zusatzstoffen verwendet.

Dabei wurde überraschenderweise festgestellt, dass das Einpolymerisieren von geringen Mengen tert-Butylmethacrylat oder tert-Butylacrylat zu Schäumen mit sehr guten thermomechanischen Eigenschaften und einer äußerst feinen und gleichmäßigen Porenstruktur führt.

Es wurde gefunden, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Schäume mit großen Molmassen hergestellt werden können, die durch den geringen Anteil tert-Butylmethacrylat bzw. tert-Butylacrylat hervorragende thermomechanische Eigenschaften aufweisen. Gute Schäume erhält man bei der Verwendung von 0,01- 15 GewT tert-Butylmethacrylat und/oder tert-Butylacrylat. Größere Anteile tert-Butylmethacrylat bzw. tert-Butylacrylat führen zur Erweichung des Polymerisats, was zu einer Verschlechterung der thermomechanischen Eigenschaften führt (Vergleichsbeispiel 7a). Es wurden schäumbare Polymerisate mit Molmassen >600 kDa erhalten, die zu sehr feinporigen Schäumen weiterverarbeitet werden können.

Bevorzugt werden 0,01-4,99 GewT tert-Butylmethacrylat und/oder tert-Butylacrylat, besonders bevorzugt 1,0-4,99 GewT tert-Butylmethacrylat und/oder tert-Butylacrylat verwendet. Für gleichmäßig und kontrolliert schäumbare Polymerisate müssen 0,01-10 GewT, bevorzugt 0,05-3 GewT Vernetzer zugegeben werden. Für eine gute Schäumung müssen zudem 0,01-10 GewT, bevorzugt 2-8 GewT Treibmittel zugegeben werden.

Damit erhält man feinporige Schäume, deren Dichte im gewünschten Bereich zwischen 30 und 300 kg/m³ liegen.

Gegenüber der DE 10212235.0 bietet das erfindungsgemäße Verfahren neben der weniger aufwändigen Herstellung durch Verzicht auf heterogene Nukleierungsmittel den Vorteil, dass die Schäume eine noch feinere Porenstruktur aufweisen. Dementsprechend ist auch die Harzaufnahme noch geringer (Beispiele 2 und 8 in Tabelle 2).

Beispiele für die unter (A) genannten weiteren vinylisch ungesättigten Monomere sind: Acryl- oder Methacrylsäure sowie deren Ester mit niedrigen Alkoholen mit 1 - 4 C-Atomen, Styrol, Maleinsäure oder deren Anhydrid, Itakonsäure oder deren Anhydrid, Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid. Der Anteil der Comonomere, die sich nicht oder nur sehr schwer zu Anhydrid oder Imid cyclisieren lassen, soll 30 Gew.T, vorzugsweise 20 Gew.T und besonders bevorzugt 10 Gew.T, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, nicht übersteigen.

Als Treibmittel (C) können folgende Verbindungen oder Gemische daraus verwendet werden: Formamid, Ameisensäure, Harnstoff, Itakonsäure, Zitronensäure, Dicyandiamid, Wasser, Monoalkylharnstoffe, Dimethylharnstoff, 5,5'-Azo-bis-5-äthyl-1,3-dioxan, 2,2'-Azo-bis-isobuttersäurebutylamid, 2,2'-Azo-bis-isobuttersäure-N-diethylamid, 2,2',4,4',4'-Hexamethyl-2,2'-azopentan, 2,2'-Azo-bis-2-methyl-propan, Dimethylcarbonat, Di-tert-butylcarbonat, Acetoncyanhydrincarbonat, Oxi-isobuttersäuremethylester-carbonat, N-Methylurethan, N-Ethylurethan, N-tert-butylurethan, Urethan, Oxalsäure, Maleinsäure, Oxi-isobuttersäure, Malonsäure, Cyanformamid, Dimethylmaleinsäure, Methantetracarbonsäuretetraäthylester, Oxamidsäure-n-butylester, Methantricarbonsäuretrimethylester, Methantricarbonsäuretriäthylester, sowie einwertige Alkohole aus 3-8 Kohlenstoffatomen wie z.B. Propanol-1, Propanol-2, Butanol-1, Butanol-2, tert-Butanol und iso-Butanol.

Den Rezepturen müssen geringe Mengen Vernetzer (D) zugesetzt werden. Eine leichte Vernetzung stabilisiert den Schaum während des Schäumvorgangs und ermöglicht so die Herstellung von homogenen Schäumen. Gleichzeitig werden die Wärmeformbeständigkeit und das Kriechverhalten des Schaums durch Vernetzer verbessert. Mögliche Vernetzer können in zwei Gruppen

unterteilt werden: kovalente Vernetzer (D1), also einpolymerisierbare mehrfach ungesättigte Verbindungen. Als derartige Monomere können z. B. Allylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylamid, Allylmethacrylamid, Methylen-bis-acrylamid oder -methacrylamid, Diethylenbis(allylcarbonat), Ethylenglykoldiacrylat oder -dimethacrylat, Diethylenglykoldiacrylat oder -dimethacrylat, Triethylenglykoldiacrylat oder -dimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat oder -dimethacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat oder -dimethacrylat, 1,3-Butandioldiacrylat oder -dimethacrylat, 1,4-Butandioldiacrylat oder -dimethacrylat, Neopentyldioldiacrylat oder -dimethacrylat, Hexandiol-1,6-diacrylat oder -dimethacrylat, Trimethylolpropandiacrylat oder -dimethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat oder -trimethacrylat, Pentaerythrittriacyrat oder -trimethacrylat, Pentaerythrittetraacyrat oder -tetramethacrylat, die Pentaerythritderivate jeweils ggf. auch als technisches Gemisch aus tri- und tetrafunktionellen Verbindungen, sowie Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat verwendet werden. Als weitere Gruppe kommen ionische Vernetzer (D2) in Betracht. Dies sind mehrwertige Metallkationen, die ionische Brücken zwischen den Säuregruppen der Copolymere ausbilden. Beispiele sind unter anderem die Acrylate oder Methacrylate der Erdalkalimetalle oder des Zinks. Bevorzugt sind Zn- und Mg-(meth)acrylat. Die (Meth)acrylatsalze können auch durch Auflösen z.B. von ZnO oder MgO im Monomeransatz hergestellt werden.

Als Initiatoren (E) werden Verbindungen und Initiatorsysteme verwendet, die radikalische Polymerisationen in Gang setzen können. Bekannte Verbindungsklassen sind Peroxide, Hydroperoxide, Peroxodisulfate, Percarbonate, Perketale, Peroxiester, Wasserstoffperoxid und Azoverbindungen. Beispiele für Initiatoren sind Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxodicarbonat, Dilaurylperoxid, Methylethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid, Di-tert-butylperoxid, tert-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, t-Butylperoctanoat, tert-Butylper-2-ethylhexanoat, tert-Butylperneodecanoat, tert-Amylperpivalat, tert-Butylperpivalat, tert-Butylperbenzoat, Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxodisulfat, Azoisobutyronitril, 2,2-Azobisiso-2,4-dimethylvaleronitril, 2,2-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azo-bis(2-

amidinopropan)dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril und 4,4'-Azobis(cyanovaleriansäure). Gleichfalls geeignet sind Redoxinitiatoren (H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer, Heidelberg, 1967 oder Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, Seiten 286 ff, John Wiley & Sons, New York, 1978). Es kann günstig sein, Initiatoren und Initiatorsysteme mit unterschiedlichen Zerfallseigenschaften bezüglich Zeit und Temperatur zu kombinieren. Bevorzugt werden die Initiatoren (E) in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.T, besonders bevorzugt von 0,15 bis 1,5 GewT bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere eingesetzt.

Des Weiteren können den Gemischen übliche Zusatzstoffe (F) zugesetzt werden. Hierzu gehören unter anderem Antistatika, Antioxidantien, Entformungsmittel, Schmiermittel, Farbstoffe, Fließverbesserungsmittel, Füllstoffe, Lichtstabilisatoren und organische Phosphorverbindungen, wie Phosphite oder Phosphonate, Pigmente, Trennmittel, Verwitterungsschutzmittel und Weichmacher. Weitere mögliche Zusätze sind Flammenschutzmittel. Neben halogenhaltigen Flammenschutzmitteln, die teilweise Antimonoxide enthalten, können auch phosphorhaltige Verbindungen eingesetzt werden. Phosphorhaltige Verbindungen sind wegen der geringeren Rauchgastoxizität im Brandfall bevorzugt. Zu den Phosphorverbindungen gehören unter anderem Phosphane, Phosphanoxide, Phosphoniumverbindungen, Phosphonate, Phosphite und/oder Phosphate. Diese Verbindungen können organischer und/oder anorganischer Natur sein, wie beispielsweise Phosphorsäuremonoester, Phosphonsäuremonoester, Phosphorsäurediester, Phosphonsäurediester und Phosphorsäuretriester sowie Polyphosphate.

Aus den erfindungsgemäß hergestellten Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe können Schichtwerkstoffe hergestellt werden. Die erfindungsgemäßen Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe haben ein breites Anwendungsgebiet. Sie können in Kraftfahrzeugen, Schienenfahrzeugen, Luftfahrzeugen, Wasserfahrzeugen, Raumfahrzeugen, Maschinenteilen, Antennen, Röntgentischen, Lautsprechern und Rohren eingesetzt werden.

Gegenüber den Verfahren aus dem Stand der Technik bietet das erfindungsgemäße Verfahren folgende Vorteile:

- Zur Polymerisation werden homogene, dünnflüssige Gemische eingesetzt, die in technisch einfacher Weise hergestellt und weiterverarbeitet werden können.
- die Schäume weisen eine äußerst feine Porenstruktur und somit eine äußerst geringe Harzaufnahme auf (Tabelle 3)
- die mechanischen Eigenschaften, die Wärmeformbeständigkeit und das Kriechverhalten sind deutlich besser als bei den Vergleichsproben (Tabelle 4)
- Die Schäume weisen eine besonders homogene Porenstruktur auf (Abbildung 2)

Die im Folgenden gegebenen Beispiele werden zur besseren Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung gegeben, sind jedoch nicht dazu geeignet, die Erfindung auf die hierin offenbarten Merkmale zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1-7:

Die in der Tabelle angegebenen Mengen Methacrylsäure (MAA), Methacrylnitril (MAN), tert.-Butanol (t-BuOH) und tert.-Butylmethacrylat (tBMA) sowie jeweils 0,17 GewT Allylmethacrylat, 0,1 GewT MgO, 0,40 GewT tert-Butylperpivalat, 0,036 GewT tert-Butylper-2-ethyl-hexanoat, 0,10 GewT tert-Butylperbenzoat, 0,103 GewT Cumylperneodecanoat, 0,005 GewT Benzochinon und 0,16 GewT PAT 1037 (Vertrieb: E. und P. Würtz GmbH & Co. KG, Industriegebiet, In der Weide 13+18, 55411 Bingen, Sponsheim.) als Trennmittel wurden sorgfältig gemischt. Das Gemisch wurde 48 Stunden in einer 23 mm dicken Kammer polymerisiert und anschließend 3h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperaturprogramm unterworfen. Die Polymerisate wurden in einem Umluftschrank unter den in der Tabelle angegebenen Bedingungen geschäumt. Die Porengrößen wurden mit Hilfe eines Makroskops bestimmt.

Tabelle 2: Zusammensetzung, Schäumbedingungen, Dichte und Porengröße der Schaumproben 1-7.

Beispiel	MAA GewT	MAN GewT	tBMA GewT	t-BuOH GewT	Schäumen °C/h	Dichte Kg/m³	Porengröße µm
1	50,0	50,0	0,0	8,0	220/2	61	50-200
2	50,0	50,0	1,0	7,5	220/2	69	35
3	49,0	50,0	2,0	7,0	200/2	75	20
4	47,0	50,0	4,0	6,0	200/2	77	10
5	46,0	50,0	6,0	1,5	230/2	81	7
6	44,0	50,0	10,0	2,0	230/2	57	7
7 a)	39,7	40,3	20,0	0	200/2	75	5

a) Sehr spröder, schwer zu bearbeitender Schaum

Die Porengrößen in Tabelle 2 zeigen deutlich, dass durch Substitution von t-BuOH durch tBMA eine erheblich Verfeinerung der Porenstruktur möglich ist. tBMA wirkt offensichtlich gleichzeitig als Treib- und Nukleierungsmittel.

Vergleichsbeispiel 8 (Unlösliche Nukleierungsmittel)

Zu einem Gemisch aus 5000 g Methacrylsäure (50,0 GewT), 5000 g Methacrylnitril (50,0 GewT) und 17g (0,17 GewT) Allylmethacrylat wurden als Treibmittel 290 g (2,9 Gewichtsteile) Isopropanol und 290 g (2,9 Gewichtsteile) Formamid zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 40g (0,40 GewT) tert-Butylperpivalat, 3,6 g (0,036 GewT) tert-Butylper-2-ethyl-hexanoat, 10 g (0,10 GewT), tert-Butylperbenzoat, 10,3 g (0,103 GewT) Cumylperneodecanoat, 400 g (4,0 GewT) Degalan BM 310 (hochmolekulares Polymethylmethacrylat), 0,5 g (0,005 GewT) Benzochinon und 16,0 g (0,32 GewT) PAT 1037 als Trennmittel hinzugefügt.

Als Nukleierungsmittel wurden dem Gemisch 25g SiO₂-Partikel mit einer Korngröße <5µm (Quarzmehl mit dem Markenname Mikrosil® LM500, Vertrieb Euroquarz GmbH, Kirchhellener Allee 53, 46282 Dorsten) hinzugefügt.

Das Gemisch wurde bis zur Homogenisierung gerührt und anschließend bei 18,5 h bei 39°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50x50cm und einer 2,3 cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauf folgende Schäumung erfolgte 2h bei 205°C. Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 77 kg/m³ auf.

Vergleichsbeispiel 9 (kein Nukleierungsmittel)

Es wurde verfahren wie in Vergleichsbeispiel 8 beschrieben mit dem Unterschied, dass kein Nukleierungsmittel verwendet wurde. Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 77 kg/m³ auf.

Tabelle 3: Porengröße und Harzaufnahme ausgewählter Proben im Vergleich

Beispiel	Schaumdichte kg/m ³	Porengröße µm	Harzaufnahme kg/m ²
2	69	35	<0,040 a)
8	77	100-200	0,061
9	77	Nicht bestimmt	0,287

a) nicht messbar

Tabelle 4: Mechanische Daten

Beispiel	Dichte	Druckfestigkeit	Wärmeform- beständigkeit b)	Kriechen c)
	Kg/m ³	a) MPa	°C	%
2	69	2,1	224	-0,15
6	68	1,8	215	0,05
7	66	1,8	210	0,57
8	67	1,5	Nicht bestimmt	0,3

a) DIN 53452

b) DIN 53424

c) DIN 53425, ASTM D621 und D2990: 180°C, 2h, 0,35 MPa

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von schäumbaren vernetzten Polymerisaten, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch aus
 - (A) 30-70 GewT Methacrylsäure,
30-60 GewT Methacrylnitril,
0-30 GewT weiteren vinylisch ungesättigten Monomeren,
 - (B) 0,01-15 GewT tert-Butylmethacrylat und/oder tert-Butylacrylat,
 - (C) 0,01-10 GewT Treibmittel,
 - (D) 0,01-10 GewT Vernetzer,
 - (E) 0,01 bis 2 GewT Polymerisationsinitiatoren und
 - (F) 0 bis 20 GewT üblichen Zusatzstoffenin Substanz zu einer Platte polymerisiert, welche gegebenenfalls getempert und anschließend bei Temperaturen von 150 bis 250°C geschäumt wird.
2. Verfahren zur Herstellung von schäumbaren vernetzten Polymerisaten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 0,01-4,99 GewT tert-Butylmethacrylat und/oder tert-Butylacrylat eingesetzt werden.
3. Schäumbares vernetztes Polymerisat aus
 - (A) 30-70 GewT Methacrylsäure,
30-60 GewT Methacrylnitril,
0-30 GewT weiteren vinylisch ungesättigten Monomeren,
 - (B) 0,01-15 GewT tert-Butylmethacrylat und/oder tert-Butylacrylat,
 - (C) 0,01-10 GewT Treibmittel,
 - (D) 0,01-10 GewT Vernetzer,
 - (E) 0,01 bis 2 GewT Polymerisationsinitiatoren und
 - (F) 0 bis 20 GewT üblichen Zusatzstoffen.

4. Schäumbares vernetztes Polymerisat gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass 0,01-4,99 GewT tert-Butylmethacrylat und/oder tert-Butylacrylat eingesetzt werden.
5. Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff, dadurch gekennzeichnet dass er durch Schäumen von Polymerisat nach Anspruch 1 oder 2 erhalten wird.
6. Schichtwerkstoff enthaltend eine Schicht eines Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffes gemäß Anspruch 5.
7. Kraftfahrzeug, Schienenfahrzeug, Wasserfahrzeug, Luftfahrzeug, Raumfahrzeug dadurch gekennzeichnet, dass es ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffes gemäß Anspruch 5 besteht.
8. Maschinenteil, dadurch gekennzeichnet, dass es ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffes gemäß Anspruch 5 besteht.
9. Antenne, dadurch gekennzeichnet, dass sie ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffes gemäß Anspruch 5 besteht.
10. Röntgentisch, dadurch gekennzeichnet, dass es ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffes gemäß Anspruch 5 besteht.
11. Lautsprecher, dadurch gekennzeichnet, dass es ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffes gemäß Anspruch 5 besteht.
12. Rohr, dadurch gekennzeichnet, dass es ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffes gemäß Anspruch 5 besteht.

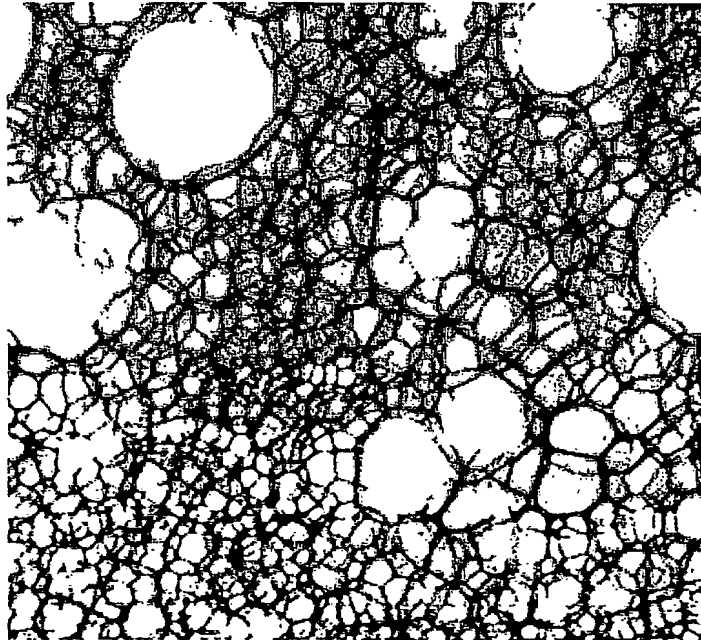


Abbildung 1: Vergrößerung der Porenstruktur von Beispiel 1, Bilddimensionen $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$

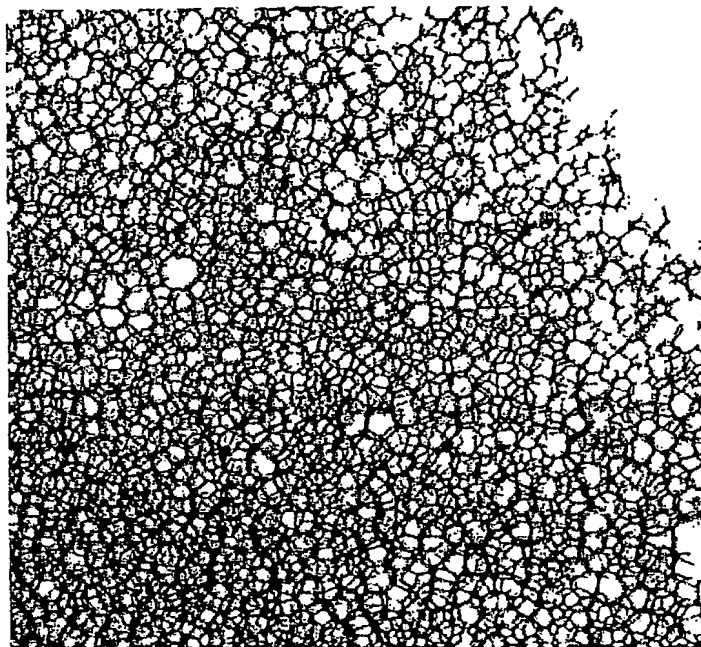


Abbildung 2: Vergrößerung der Porenstruktur von Beispiel 3, Bilddimensionen 1µm*1µm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/008218

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J9/00 C08J9/16 C08L33/00 C08F220/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 532 023 A (MITSUBISHI RAYON CO ; MITSUBISHI HEAVY IND LTD (JP)) 17 March 1993 (1993-03-17) cited in the application page 3, line 53 - page 4, line 58; claims 1-4; table 1	1-6
Y	EP 0 874 019 A (ROEHM GMBH) 28 October 1998 (1998-10-28) page 3, line 24 - page 3, line 58; claims 1-4; examples 1-4	1-6
A	WO 03/020804 A (ZIMMERMANN RAINER ; MAIER LEONARD (DE); STEIN PETER (DE); GEYER WERNER) 13 March 2003 (2003-03-13) the whole document	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 December 2004

Date of mailing of the international search report

15/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puttins, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT



Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/008218

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0532023	A	17-03-1993	JP 3007979 B2	14-02-2000
			JP 5070618 A	23-03-1993
			DE 69216014 D1	30-01-1997
			DE 69216014 T2	07-05-1997
			EP 0532023 A1	17-03-1993
			US 5225449 A	06-07-1993
EP 0874019	A	28-10-1998	DE 19717483 A1	29-10-1998
			AT 255140 T	15-12-2003
			CA 2235293 A1	25-10-1998
			DE 59810236 D1	08-01-2004
			DK 874019 T3	05-04-2004
			EP 0874019 A2	28-10-1998
			ES 2208993 T3	16-06-2004
			JP 10306169 A	17-11-1998
			TW 385316 B	21-03-2000
			US 5928459 A	27-07-1999
WO 03020804	A	13-03-2003	DE 10141757 A1	27-03-2003
			CA 2471281 A1	13-03-2003
			WO 03020804 A1	13-03-2003
			EP 1444293 A1	11-08-2004
			US 2004235973 A1	25-11-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP/2004/008218

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08J9/00 C08J9/16 C08L33/00 C08F220/18

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 532 023 A (MITSUBISHI RAYON CO ; MITSUBISHI HEAVY IND LTD (JP)) 17. März 1993 (1993-03-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 53 - Seite 4, Zeile 58; Ansprüche 1-4; Tabelle 1	1-6
Y	EP 0 874 019 A (ROEHM GMBH) 28. Oktober 1998 (1998-10-28) Seite 3, Zeile 24 - Seite 3, Zeile 58; Ansprüche 1-4; Beispiele 1-4	1-6
A	WO 03/020804 A (ZIMMERMANN RAINER ; MAIER LEONARD (DE); STEIN PETER (DE); GEYER WERNER) 13. März 2003 (2003-03-13) das ganze Dokument	1-12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Dezember 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/12/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Puttins; U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008218

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0532023 A	17-03-1993	JP 3007979 B2	14-02-2000
		JP 5070618 A	23-03-1993
		DE 69216014 D1	30-01-1997
		DE 69216014 T2	07-05-1997
		EP 0532023 A1	17-03-1993
		US 5225449 A	06-07-1993
EP 0874019 A	28-10-1998	DE 19717483 A1	29-10-1998
		AT 255140 T	15-12-2003
		CA 2235293 A1	25-10-1998
		DE 59810236 D1	08-01-2004
		DK 874019 T3	05-04-2004
		EP 0874019 A2	28-10-1998
		ES 2208993 T3	16-06-2004
		JP 10306169 A	17-11-1998
		TW 385316 B	21-03-2000
		US 5928459 A	27-07-1999
WO 03020804 A	13-03-2003	DE 10141757 A1	27-03-2003
		CA 2471281 A1	13-03-2003
		WO 03020804 A1	13-03-2003
		EP 1444293 A1	11-08-2004
		US 2004235973 A1	25-11-2004